

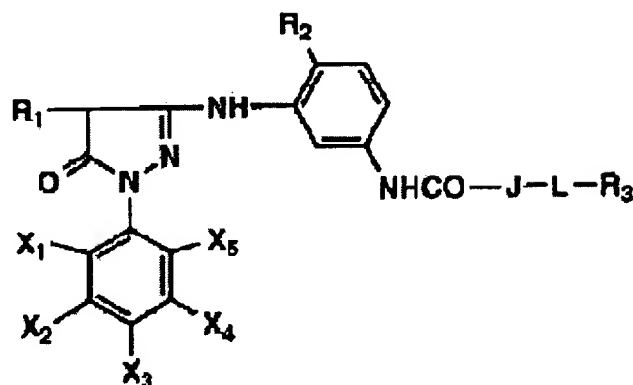
SILVER HALIDE COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

Patent number: JP8278614
Publication date: 1996-10-22
Inventor: SUZUKI TAKASHI; TANAKA MARI
Applicant: KONICA CORP
Classification:
 - international: G03C7/384; G03C7/00; G03C7/00
 - european:
Application number: JP19950082626 19950407
Priority number(s):

Abstract of JP8278614

PURPOSE: To obtain high sensitivity and high dye density with little fog by incorporating one kind of specified coupler.

CONSTITUTION: This photosensitive material has photosensitive layers including a blue-sensitive silver halide emulsion layer, a green-sensitive silver halide emulsion layer and a red-sensitive silver halide emulsion layer on a supporting body and contains at least one kind of coupler expressed by formula. In formula, R₁ is a group which can be released by the reaction with the oxidant of a developing agent, R₂ is a chlorine atom or alkoxy group, J is a bivalent or trivalent alkylene group or arylene group, L is -NHSO₂ or -SO₂ NH-, R₃ is an alkyl group or aryl group but the total carbon number of J and R₃ is ≤10, and X₁ - X₅ are fluorine atoms, chlorine atoms or the like. Thus, the obtd, silver halide color photographic sensitive material has high sensitivity, high max. density and little fog.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-278614

(43) 公開日 平成8年(1996)10月22日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 7/384			G 0 3 C 7/384	
7/00	5 1 0		7/00	5 1 0
	5 2 0			5 2 0

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平7-82626

(22) 出願日 平成7年(1995)4月7日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 鈴木 隆嗣

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 田中 真理

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

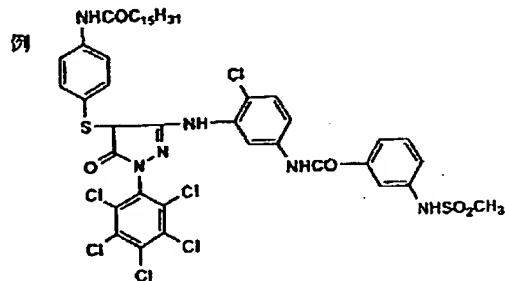
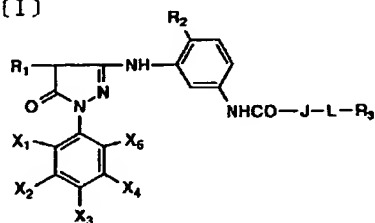
(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 高感度でカブリが低く、最大濃度が高いハロゲン化銀カラー写真感光材料の提供。

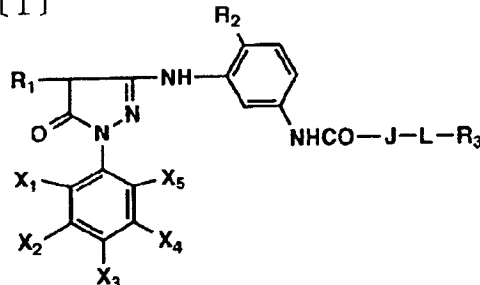
【構成】 支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、下記一般式〔I〕で表されるカブラーの少なくとも1種を含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式〔I〕



【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真一般式〔I〕



式中、R₁は現像主薬の酸化体と反応して脱離する基を表し、R₂は塩素原子またはアルコキシ基を表す。Jは2価又は3価のアルキレン基又はアリーレン基を表し、Lは-NHSO₂-又は-SO₂NH-を表す。R₃はアルキル基またはアリール基を表すがJとR₃の炭素数の総和は10以下である。X₁、X₂、X₃、X₄及びX₅はフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す。

【請求項2】 前記一般式〔I〕においてR₁がアリールチオ基であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項3】 上記一般式〔I〕において、X₁、X₂、X₃、X₄及びX₅のすべてが塩素原子であることを特徴とする請求項1又は2記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項4】 前記一般式〔I〕においてR₁が下記一般式〔II〕で表される基であることを特徴とする請求項1、2、3のいずれか1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化2】

一般式〔II〕



式中、R₂₁は置換基を表す。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、詳しくは高感度、高発色、色再現性に優れ、かつ、カブリの小さいハロゲン化銀カラー写真感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、ハロゲン化銀カラー写真感光材料（以下、単に感光材料ともいう。）には減色法が用いられており、イエローカブラー、マゼンタカブラー、シアンカブラーから導かれる3つの色素の組み合わせによりカラー画像が形成される。

【0003】従来のハロゲン化銀カラー写真感光材料に

* 真感光材料において、下記一般式〔I〕で表されるカブラーの少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】

使用されるマゼンタカブラーとしては、ピラゾロン、ピラゾリノベンゾイミダゾールまたはインダノン系カブラーが知られているが、中でも種々の5-ピラゾロン誘導体が広く使用されている。

【0004】上記5-ピラゾロン誘導体の5-ピラゾロン環の3位の置換基としては、例えばアルキル基、アリール基、米国特許第2,439,098号明細書に記載されているアルコキシ基、米国特許第2,369,489号明細書、同第2,600,788号明細書に記載されているアシルアミノ基、同第3,558,319号明細書に記載されているウレイド基が用いられている。しかしながら、以上のカブラーは現像主薬の酸化生成物とのカップリング活性が低く高濃度のマゼンタ色素像が得られないことや、発色現象により得られるマゼンタ色素画像の青色光領域における2次吸収が大きいこと、主吸収の長波長側の切れが悪い等の欠点があった。

【0005】また米国特許第2,311,081号明細書、同第3,677,764号明細書、同第3,684,514号明細書、英国特許第956,261号明細書、同第1,173,513号明細書等に記載の3-アニリノ-5-ピラゾロン系カブラーは、カップリング活性が高く高発色であり、また赤色光領域の不要吸収が小さい等の利点を有しているが、これら従来知られる3-アニリノ-5-ピラゾロン系カブラーは主吸収が比較的短波で、カラーネガハロゲン化銀写真感光材料に用いた場合、プリント再現性を悪化させる。

【0006】主吸収が短波であるという欠点を改良する目的で種々の検討がなされ、特開昭52-80027号には1-ベンタハロゲノフェニル-3-アニリノ-5-ピラゾロン系カブラーが提案されている。該カブラーから誘導される発色色素は分光吸収極大波長がカラーネガ用マゼンタカブラーとして好ましく、この点で従来のカブラーよりも優れていた。しかしながら、これらのカブラーは発色性が尚不充分であり、また分子量が大きいため膜厚が増大するという欠点を有していた。

【0007】

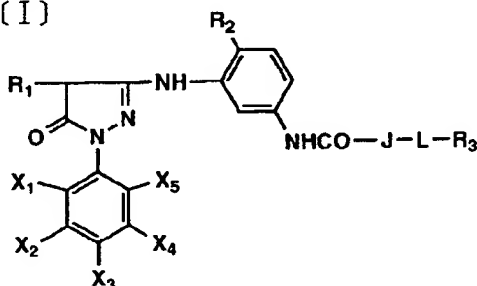
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の問題点を解決するものであり、第1に高感度かつ高い

色素濃度を与えるハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。本発明の第2の目的は、カブリの少ないハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記構成により達成される。

【0009】1) 支持体上に、青感性ハロゲン化銀乳*
一般式〔I〕



【0011】式中、R₁は現像主薬の酸化体と反応して脱離する基を表し、R₂は塩素原子またはアルコキシ基を表す。Jは2価又は3価のアルキレン基又はアリーレン基を表し、Lは-NHSO₂-又は-SO₂NH-を表す。R₃はアルキル基またはアリール基を表すがJとR₁の炭素数の総和は10以下である。X₁、X₂、X₃、X₄及びX₅はフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表す。

【0012】2) 前記一般式〔I〕においてR₁がアリールチオ基であることを特徴とする前記1記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

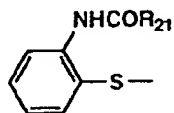
【0013】3) 上記一般式〔I〕において、X₁、X₂、X₃、X₄及びX₅のすべてが塩素原子であることを特徴とする請求項1又は2記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0014】4) 前記一般式〔I〕においてR₁が下記一般式〔II〕で表される基であることを特徴とする前記1、2、3のいずれか1項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0015】

【化4】

一般式〔II〕



【0016】式中、R₂₁は置換基を表す。

【0017】以下、本発明を具体的に説明する。

【0018】本発明の前記一般式〔I〕で表されるカブリ（以下、一般式〔I〕で表されるマゼンタカブリともいう。）について説明する。

【0019】一般式〔I〕において、R₁は現像主薬の酸化体と反応して脱離する基であり、現像主薬の酸化体

* 剤層、緑感性ハロゲン化銀乳剤層及び赤感性ハロゲン化銀乳剤層を含む写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、下記一般式〔I〕で表されるカブリの少なくとも1種を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【0010】

【化3】

と反応して脱離する基の例としてはフェニルチオ基、カルボキシプロピルチオ基、オクチルチオ基等が挙げられ、発色性の点でフェニルチオ基であることが好ましい。このフェニルチオ基は硫黄原子のオルト位にアシルアミノ基を持つことが発色性の点でより好ましい。

【0020】一般式〔I〕においてR₂は塩素原子またはアルコキシ基を表し、アルコキシ基の例としてはメトキシ基、エトキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、メトキシエチルオキシ基等が挙げられる。

【0021】一般式〔I〕において、Jは2価又は3価のアルキレン基又はアリーレン基を表し、2価のアルキレン基としては、1,2-エチレン基等が、2価のアリーレン基としては1,4-フェニレン基等が挙げられる。又、3価のアルキレン基としては1,2,2'-エチレン基等が、3価のアリーレン基としては1,3,5-フェニレン基等が挙げられる。

【0022】これらの基は置換基を有することができ、置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基のようなアルキル基、フェニル基、*p*-メトキシフェニル基のようなアリール基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基のようなアルコキシ基、フェノキシ基、トリルオキシ基のようなアリールオキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子のようなハロゲン原子、アセチルアミノ基のようなアシルアミノ基、ジメチルアミノ基のようなアルキルアミノ基、ニトロ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシカルボニル基等が挙げられる。

【0023】一般式〔I〕において、Lは-NHSO₂-又は-SO₂NH-を表す。

【0024】一般式〔I〕において、R₃はアルキル基またはアリール基を表し、アルキル基としては、直鎖又は分岐のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、イソ

プロピル基等が挙げられ、アリール基としてはフェニル基、トリル基等が挙げられる。

【0025】一般式〔I〕において、JとR₃の炭素数の総和は10以下である。一般式〔I〕においてX₁、X₂、X₃、X₄及びX₅はフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子を表すが、発色色素の分光吸収極大波長が望ましい波長になる点、原料が比較的安価に入手できる点でX₁、X₂、X₃、X₄及びX₅は塩素原子であることが好ましい。

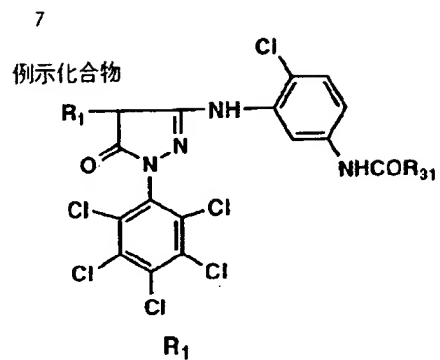
【0026】一般式〔II〕において、R₁は置換基を表し、置換基の例としてはメチル基、エチル基、メトキシエチル基等のアルキル基、フェニル基、4-メトキシフェ

ニル基等のアリール基、2-ピリジル基等の複素環基が挙げられ、溶解性が良好なことおよび発色性が良好なことから分岐したアルキル基、または置換基を有するアルキル基であることが好ましい。最も好ましい例は例示化合物1のごとき、1-(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)プロピル基である。

【0027】次に、本発明の一般式〔I〕で表されるマゼンタカブラーの代表的具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。尚、R₃は一般式〔I〕におけるJ-L-R₃を表す。

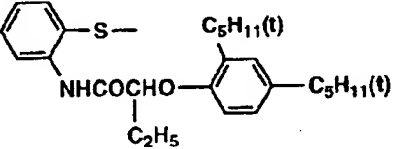
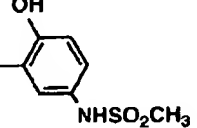
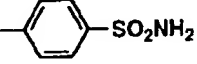
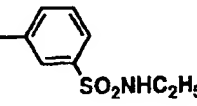
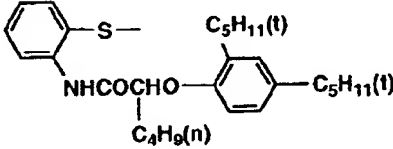
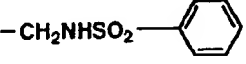
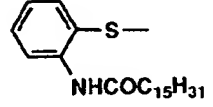
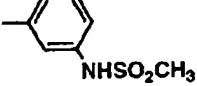
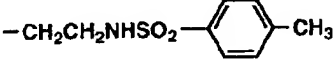
【0028】

【化5】



	R_1	R_{31}
1		
2	"	
3	"	
4	"	
5	"	
6	"	
7	"	

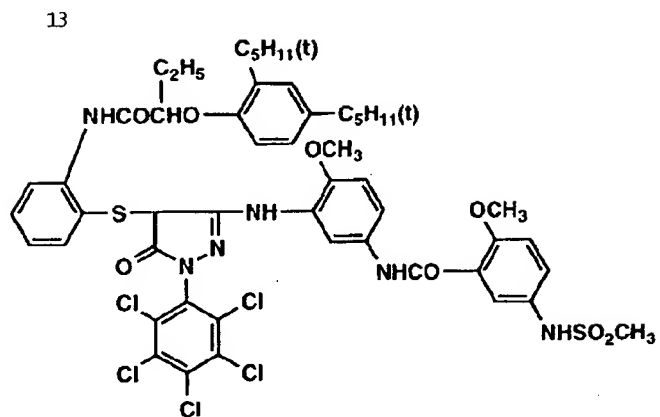
	9	R ₁	R ₃₁	10
8				
9		"		
10		"		
11		"		
12		"		
13		"		
14		"		
15		"		
16		"		

	11	R_1	R_{31}	12
17				
18		"		
19		"		
20				
21				
22		"		

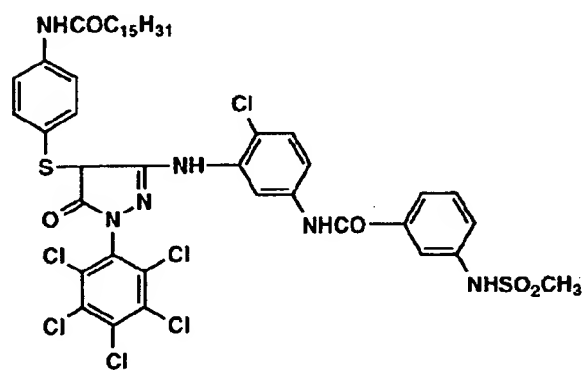
[0031]

【化8】

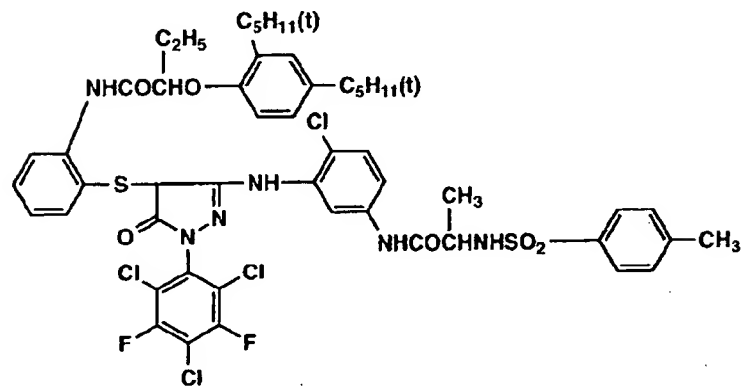
23

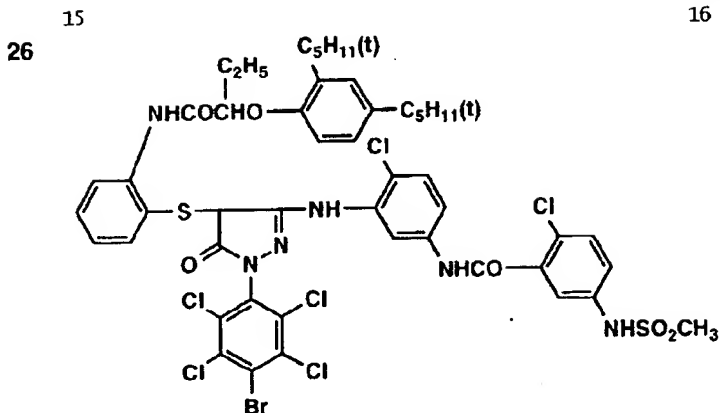


24



25





【0033】本発明のマゼンタカブラーの合成法について説明する。本発明のマゼンタカブラーは、いわゆる4当量カブラーに脱離基のチオ基を導入することにより合成できる。4当量体の合成法は、1-フェニル-5-ピラゾロンの一般的な合成法、例えば米国特許第2,369,489号、同2,376,380号、同2,472,581号、同2,600,788号、同2,933,391号、同3,615,506号、英国特許956,261号、同1,134,329号、特開昭52-80027号、同58-205151号、同60-57840号、同60-60645号等の明細書に記載の方法に準じて合成できる。

【0034】またピラゾロン誘導体の4位に脱離基のチオ基を導入する合成法としては次のようなものがある。すなわち、米国特許3,227,554号、同3,701,783号に記載されているアリールチオ基またはヘテロ環チオ基を脱離基として有するD I Rマゼンタカブラーの合成法に準じて、スルフェニルクロライドと活性メチレン基を有する

4 当量ピラゾロンカブラーを反応させる方法、特開昭49-62464号に記載されているように、ピラズロンマゼンタカブラーの4位をジブロム化しておき約3倍モルのメルカブタンと反応させる方法、リサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) 13806(1975)に記載されているように、4当量ピラズロンマゼンタカブラーとメルカブタンの存在下、臭素を滴下してゆく方法、Chem. Pharm. Bull. 20, 1862-1868(1972)に記載されているように、4当量ピラズロンマゼンタカブラーとS-アルキルチオイソチオウレアとを反応させる方法などである。

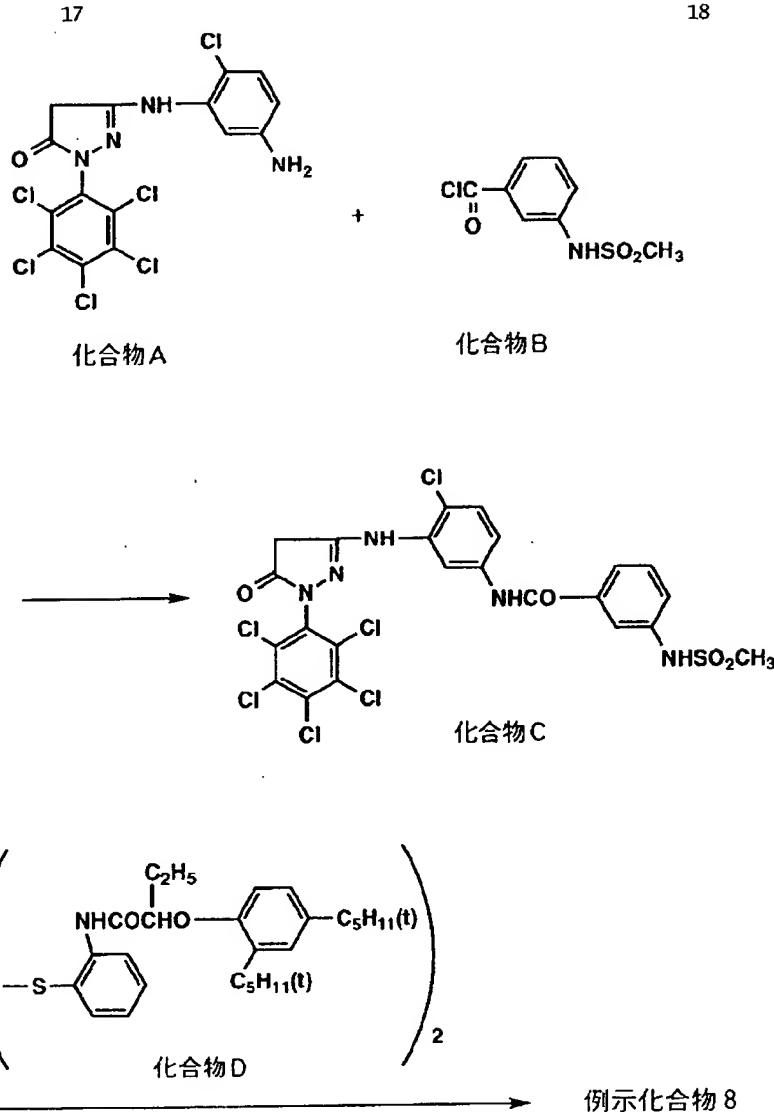
【0035】次に、本発明の一般式〔1〕で表されるマゼンタカブラーの具体的合成例を記載する。

【0036】合成例1（例示化合物8）

以下の経路で合成した。

【0037】

【化10】



【0038】3-メタンスルホニルアミノ安息香酸21.5gに塩化チオニル110mlを加え、さらにそこへDMFを1ml加えた後、室温で6時間攪拌する。反応終了後、減圧下塩化チオニルを留去し、淡黄色の固体(化合物B)を得る。

【0039】化合物Aの45.0gに酢酸エチル200ml、水100ml及び無水酢酸ナトリウム15.6gを加え、室温で攪拌しながら化合物Bを徐々に加える。化合物Bを添加後室温で3時間攪拌した後、析出物を濾取し、水100ml、メタノール20ml、酢酸エチル20mlで順次洗浄し、乾燥する。化合物Cの淡褐色粉末を33.8g(53%)得る。

【0040】次に化合物Cの33.5gにDMF200ml、化合物Dの21.3gを加え、80~90℃で臭素3.99gをDMF40mlに溶かした溶液を加える。80~90℃で3時間加熱し、放冷後、水900mlにかけると淡褐色の結晶が析出するので、これを濾取

する。乾燥後、アセトニトリルで再結晶し、例示化合物8を36.7g(67%)得る。

【0041】例示化合物8の構造はMassスペクトル、NMRスペクトルによって確認された。

【0042】本発明の一般式〔I〕で示されるマゼンタカブラーは、通常ハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ~ $8 \times 10^{-1} \text{ mol}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ~ $8 \times 10^{-1} \text{ mol}$ の範囲で用いることができる。

【0043】本発明の一般式〔I〕で表されるマゼンタカブラーは他の種類のマゼンタカブラーと併用することができる。

【0044】本発明の一般式〔I〕で表されるマゼンタカブラーを含有せしめるためには、従来方法、例えば公知のジブチルフタレート、トリクレジルホスフェート等の如き高沸点溶媒と酢酸ブチル、酢酸エチル等の如き低沸点溶媒の混合液あるいは低沸点溶媒のみの溶媒に一般式〔I〕で表されるマゼンタカブラーをそれぞれ単独

で、あるいは併用して溶解せしめた後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次いで高速度回転ミキサーまたはコロイドミルもしくは超音波分散機を用いて乳化分散させた後、乳剤中に直接添加する方法を採用することができる。又、上記乳化分散液をセットした後、細断し、水洗した後、これを乳剤に添加してもよい。

【0045】本発明の一般式〔I〕で表されるマゼンタカブラーは、高沸点溶媒と前記分散法によりそれぞれ別々に分散させてハロゲン化銀乳剤に添加してもよいが、両化合物を同時に溶解せしめ、分散し、乳剤に添加する

方法が好ましい。
【0046】前記高沸点溶媒の添加量は、本発明の一般式〔I〕で表されるマゼンタカブラー1gに対して好ましくは0.01~10g、さらに好ましくは0.1~3.0gの範囲である。また、高沸点溶媒を用いずに、低沸点溶媒のみに溶解し、分散し、乳剤に添加してもよい。

【0047】本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤としては、通常ハロゲン化銀乳剤の任意のものを用いることができる。該乳剤は、常法により化学増感することができ、増感色素を用いて、所望の波長域に光学的

に増感できる。
【0048】ハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

【0049】乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物（ラテックス）を含有させることができる。カラー写真感光材料の乳剤層にはカブラーが用いられる。

*【0050】更に色補正の効果を有しているカラーカブラー、競合カブラー及び現像主薬の酸化体とのカップリング反応により現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

【0051】支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ライタ紙、三酢酸セルロース等をもちいることができる。

【0052】本発明の感光材料を用いて色素画像を得るには露光後、通常知られているカラー写真処理を行うことができる。

【0053】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を述べるが、本発明の実施の態様はこれらに限定されない。

【0054】実施例1

以下において、ハロゲン化銀写真感光材料中の添加量は特に記載のない限り1㎡当りのグラム数を示す。なお、ハロゲン化銀及びコロイド銀は銀に換算して示し、増感色素は銀1モル当りのモル数で示した。

【0055】トリアセチルセルロースフィルム支持体の片面（表面）に下引加工を施し、次いで、支持体をはさんで、当該下引加工を施した面と反対側の面（裏面）に、下記組成の層を支持体側から順次塗布して下引き加工した支持体を作成した。尚、添加量は1㎡当りのものを示す。

* 【0056】

裏面第1層

アルミナゾルAS-100（酸化アルミニウム）

（日産化学工業株式会社製）

0.1g

ジアセチルセルロース

0.2g

裏面第2層

ジアセチルセルロース

100mg

ステアリン酸

10mg

シリカ微粒子（平均粒径0.2μm）

5

0mg

下引き加工したトリアセチルセルロースフィルム支持体 ※形成して多層カラー写真感光材料1を作成した。

の表面上に、下記に示す組成の各層を順次支持体側から※40 【0057】

第1層：ハレーション防止層（HC）

黒色コロイド銀

0.15

UV吸収剤（UV-1）

0.20

化合物（CC-1）

0.02

高沸点溶媒（Oil-1）

0.20

高沸点溶媒（Oil-2）

0.20

ゼラチン

1.6

第2層：中間層（IL-1）

ゼラチン

1.3

第3層：低感度赤感性乳剤層（R-L）

21

22

沃臭化銀乳剤(平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)	
(平均ヨウド含有量2.0モル%)	0.4
沃臭化銀乳剤(平均粒径 $0.4\mu\text{m}$)	
(平均ヨウド含有量8.0モル%)	0.3
増感色素(S-1)	3.2×10^{-4}
増感色素(S-2)	3.2×10^{-4}
増感色素(S-3)	0.2×10^{-4}
シアンカブラー(C-1)	0.50
シアンカブラー(C-2)	0.13
カラーシアンカブラー(CC-1)	0.07
D I R化合物(D-1)	0.006
D I R化合物(D-2)	0.01
高沸点溶媒(Oil-1)	0.55
ゼラチン	1.0.

【0058】

第4層：高感度赤感性乳剤層(R-H)

沃臭化銀乳剤(平均粒径 $0.7\mu\text{m}$)	
(平均ヨウド含有量7.5モル%)	0.9
増感色素(S-1)	1.7×10^{-4}
増感色素(S-2)	1.6×10^{-4}
増感色素(S-3)	0.1×10^{-4}
シアンカブラー(C-2)	0.23
カラーシアンカブラー(CC-1)	0.03
D I R化合物(D-2)	0.02
高沸点溶媒(Oil-1)	0.25
ゼラチン	1.0

第5層：中間層(IL-2)

ゼラチン	0.8
------	-----

第6層：低感度緑感性乳剤層(G-L)

沃臭化銀乳剤(平均粒径 $0.4\mu\text{m}$)	
(平均ヨウド含有量8.0モル%)	0.6
沃臭化銀(平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)	
(平均ヨウド含有量2.0モル%)	0.2
増感色素(S-4)	6.7×10^{-4}
増感色素(S-5)	0.8×10^{-4}
マゼンタカブラー(M-a)	0.35
カラーマゼンタカブラー(CM-1)	0.05
D I R化合物(D-3)	0.02
添加剤I	0.10
高沸点溶媒(Oil-2)	0.7
ゼラチン	1.0.

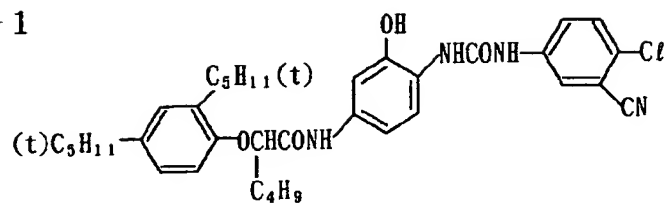
【0059】

第7層：高感度緑感性乳剤層(G-H)

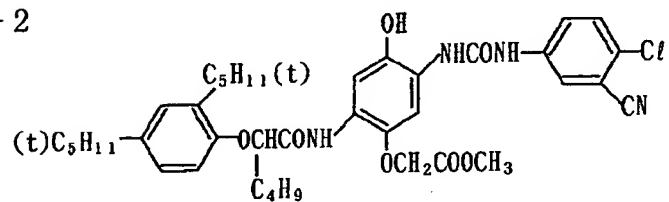
沃臭化銀乳剤(平均粒径 $0.7\mu\text{m}$)	
(平均ヨウド含有量7.5モル%)	0.9
増感色素(S-6)	1.1×10^{-4}
増感色素(S-7)	2.0×10^{-4}
増感色素(S-8)	0.3×10^{-4}
マゼンタカブラー(M-a)	0.20
カラーマゼンタカブラー(CM-1)	0.02

23	24
D I R化合物 (D-3)	0.004
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.35
添加剤 1	0.07
ゼラチン	1.0
第8層; イエローフィルター層 (YC)	
黄色コロイド銀	0.1
添加剤 (SC-1)	0.12
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.15
ゼラチン	1.0
第9層; 低感度青感性乳剤層 (B-L)	
沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.3\mu\text{m}$)	
、(平均ヨウド含有量2.0モル%)	0.25
沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.4\mu\text{m}$)	
(平均ヨウド含有量8.0モル%)	0.25
増感色素 (S-9)	5.8×10^{-4}
イエローカブラー (Y-1)	0.6
イエローカブラー (Y-2)	0.32
D I R化合物 (D-1)	0.003
D I R化合物 (D-2)	0.006
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.18
ゼラチン	1.3.
【0060】	
第10層; 高感度青感性乳剤層 (B-H)	
沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.8\mu\text{m}$)	
(平均ヨウド含有量8.5モル%)	0.5
増感色素 (S-10)	3×10^{-4}
増感色素 (S-11)	1.2×10^{-4}
イエローカブラー (Y-1)	0.18
イエローカブラー (Y-2)	0.10
高沸点溶媒 (Oil-2)	0.05
ゼラチン	1.0
第11層; 第1保護層 (PRO-1)	
沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.08\mu\text{m}$)	0.3
UV吸収剤 (UV-1)	0.07
UV吸収剤 (UV-2)	0.10
高沸点溶媒 (Oil-1)	0.07
高沸点溶媒 (Oil-3)	0.07
ゼラチン	0.8
第12層; 第2保護層 (PRO-2)	
化合物A	0.04
化合物B	0.004
ポリメチルメタクリレート (平均粒径 $3\mu\text{m}$)	0.02
メチルメタアクリレート: エチルメタアクリレート:	
メタアクリル酸=3:3:4 (重量比) の共重合体	
(平均粒径 $3\mu\text{m}$)	0.13
ゼラチン	0.5
尚、上述の試料1は、さらに、分散助剤Su-1、塗布	1-1、A1-2を含有する。
助剤Su-2、硬膜剤H-1、安定剤ST-1、防腐剤	【0061】
D1-1、カブリ防止剤AF-1及びAF-2、染料A	【化11】

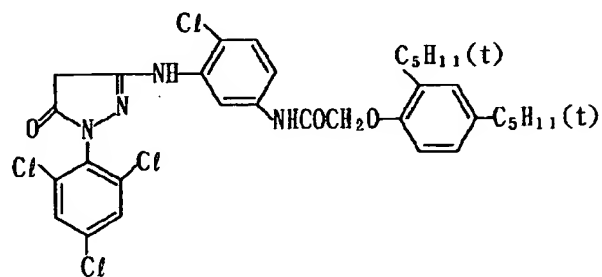
C-1



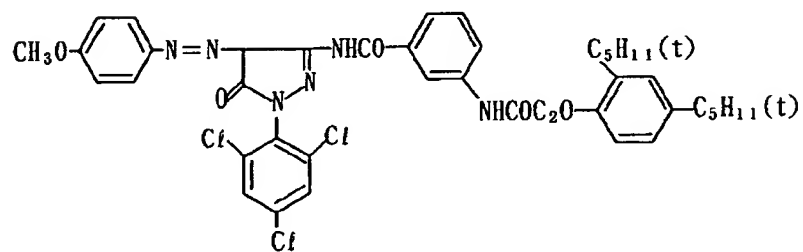
C-2



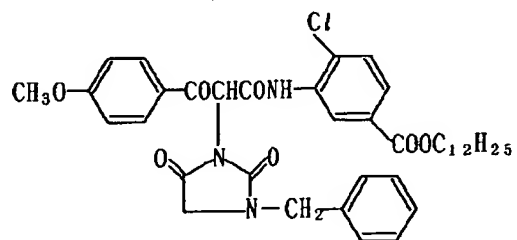
M-a (比較カプラー)



CM-1

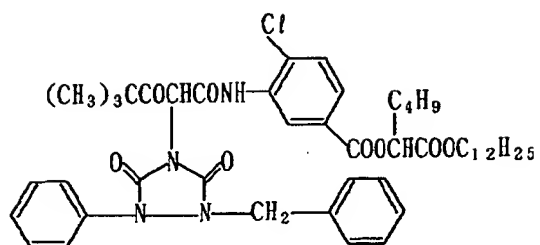


Y-1

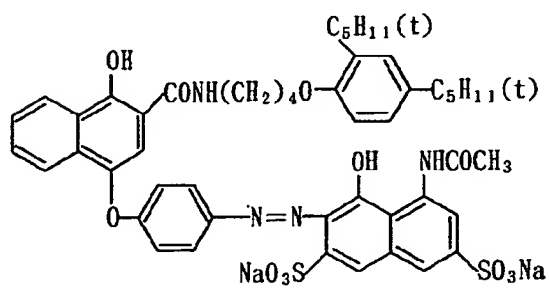


27
Y-2

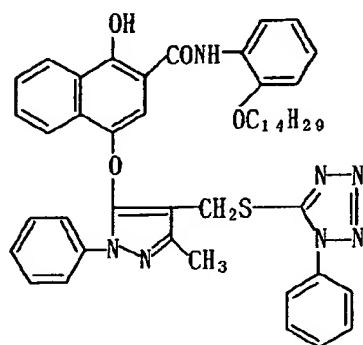
28



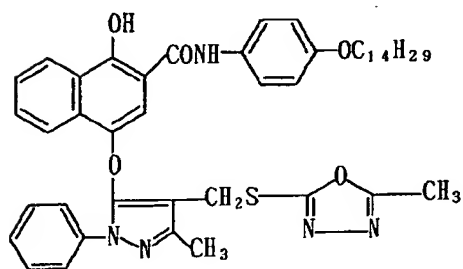
CC-1



D-1



D-2

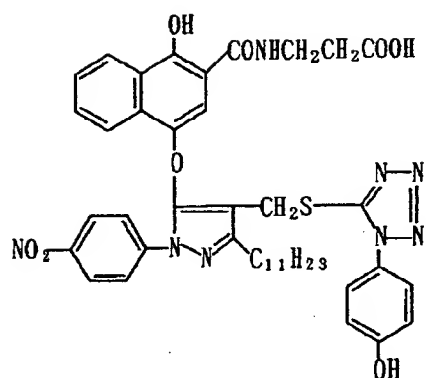


[0063]

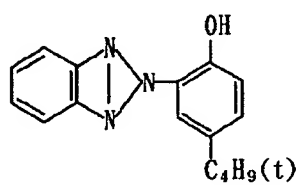
[化13]

D-3

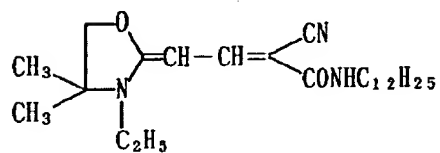
29



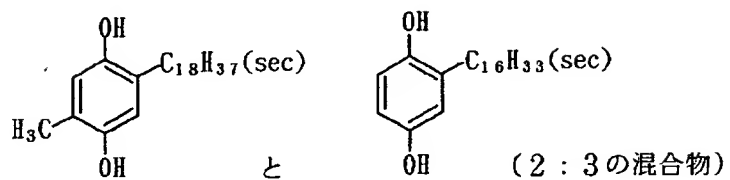
UV-1



UV-2



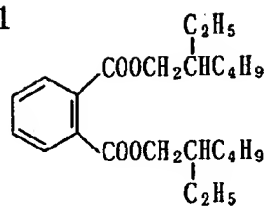
SC-1



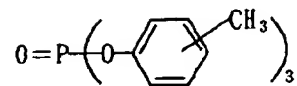
{0064}

{化14}

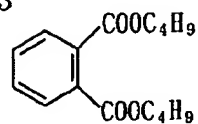
Oil-1



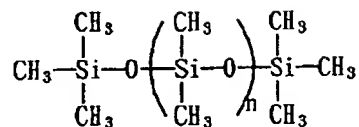
Oil-2



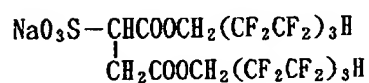
Oil-3



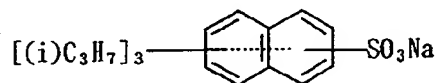
化合物 A

重量平均分子量 $M_w = 3,000$

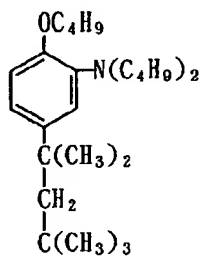
化合物 B



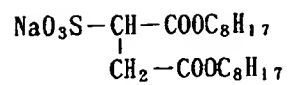
SU-1



添加剤 1

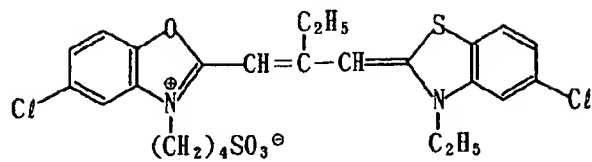


³³
S U-2

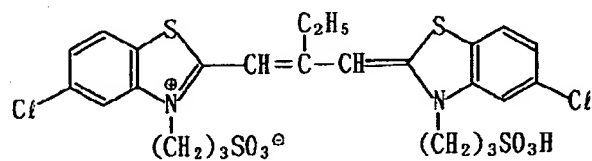


34

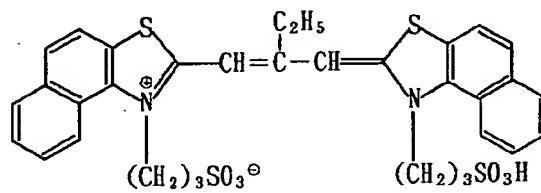
S-1



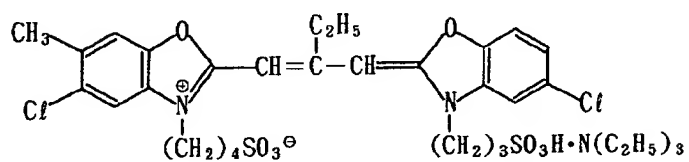
S-2



S-3



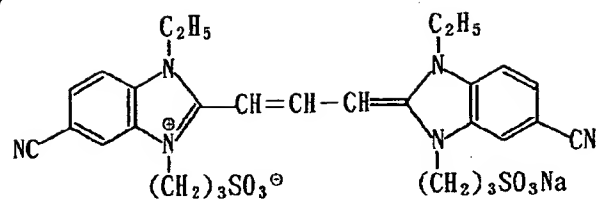
S-4



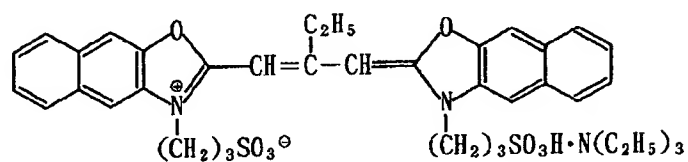
[0066]

[化16]

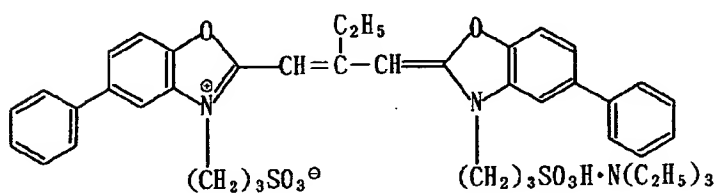
S-5



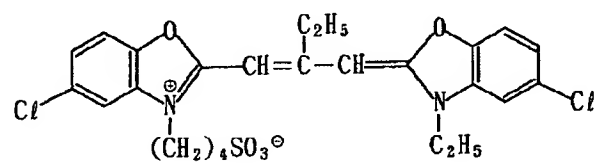
S-6



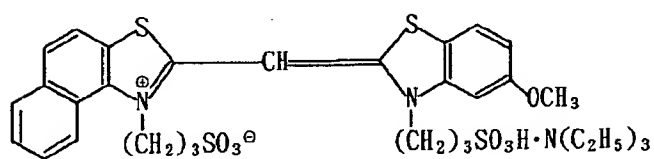
S-7



S-8



S-9

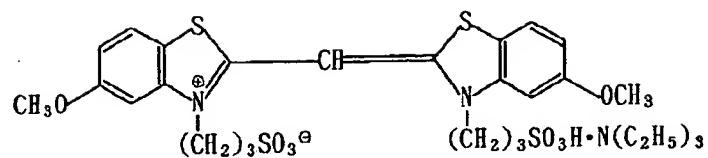


【0067】

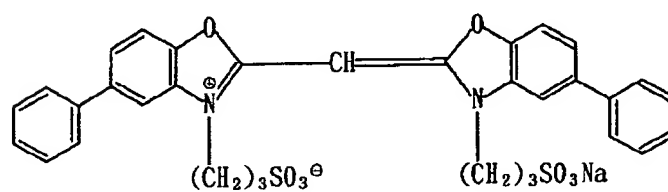
【化17】

37
S-10

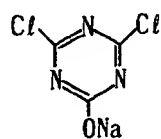
38



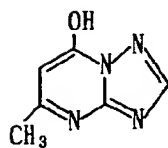
S-11



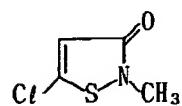
H-1



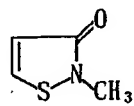
ST-1



DI-1



および



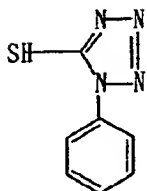
の混合物

【0068】

【化18】

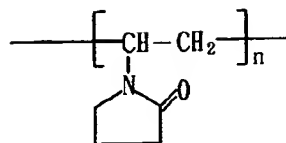
39

AF-1

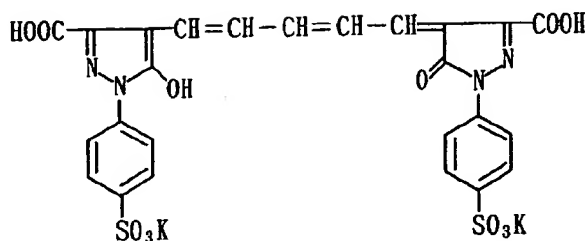


40

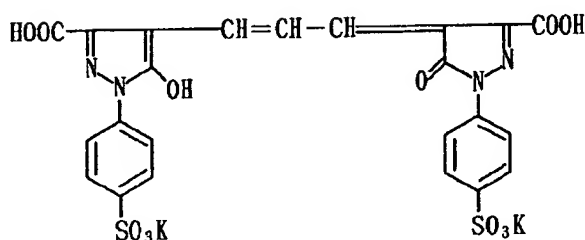
AF-2

 $\overline{M}_w : 9,000$

A I - 1



AI-2



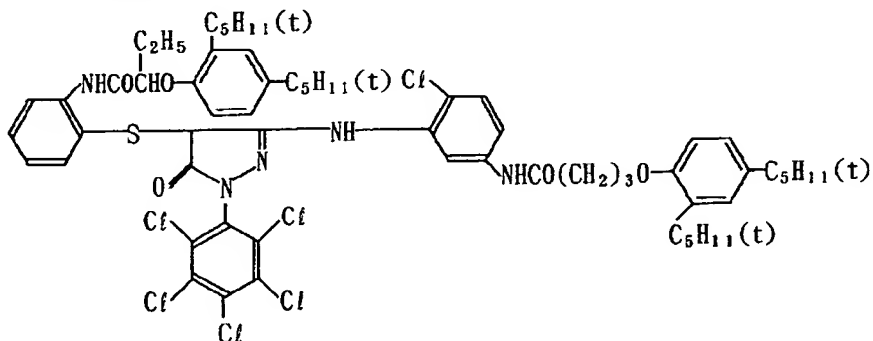
【0069】次に、上記試料1において、第6層及び第7層のハロゲン化銀乳剤層に添加するマゼンタカブラーを下記表2に示す如く変化させて試料2～8を作成した。

* 一の添加量は試料 1 に用いたマゼンタカプラーと等モルである。

0 [0071]

【化19】

【0070】なお試料2～8に添加するマゼンタカブラ*
M-b(比較カブラー)



【0072】このようにして作成した各試料1～8をセンシトメトリー用ステップウェッジを介して緑色光で露※

※光を行い、下記の条件で処理した。

【0073】

处理工程

处理工程

処理時間

处理温度 (°C)	补充量 (ml)
20	0.5
20	1.0
20	1.5
20	2.0
20	2.5
20	3.0
20	3.5
20	4.0
20	4.5
20	5.0
20	5.5
20	6.0
20	6.5
20	7.0
20	7.5
20	8.0
20	8.5
20	9.0
20	9.5
20	10.0
20	10.5
20	11.0
20	11.5
20	12.0
20	12.5
20	13.0
20	13.5
20	14.0
20	14.5
20	15.0
20	15.5
20	16.0
20	16.5
20	17.0
20	17.5
20	18.0
20	18.5
20	19.0
20	19.5
20	20.0
20	20.5
20	21.0
20	21.5
20	22.0
20	22.5
20	23.0
20	23.5
20	24.0
20	24.5
20	25.0
20	25.5
20	26.0
20	26.5
20	27.0
20	27.5
20	28.0
20	28.5
20	29.0
20	29.5
20	30.0
20	30.5
20	31.0
20	31.5
20	32.0
20	32.5
20	33.0
20	33.5
20	34.0
20	34.5
20	35.0
20	35.5
20	36.0
20	36.5
20	37.0
20	37.5
20	38.0
20	38.5
20	39.0
20	39.5
20	40.0
20	40.5
20	41.0
20	41.5
20	42.0
20	42.5
20	43.0
20	43.5
20	44.0
20	44.5
20	45.0
20	45.5
20	46.0
20	46.5
20	47.0
20	47.5
20	48.0
20	48.5
20	49.0
20	49.5
20	50.0
20	50.5
20	51.0
20	51.5
20	52.0
20	52.5
20	53.0
20	53.5
20	54.0
20	54.5
20	55.0
20	55.5
20	56.0
20	56.5
20	57.0
20	57.5
20	58.0
20	58.5
20	59.0
20	59.5
20	60.0
20	60.5
20	61.0
20	61.5
20	62.0
20	62.5
20	63.0
20	63.5
20	64.0
20	64.5
20	65.0
20	65.5
20	66.0
20	66.5
20	67.0
20	67.5
20	68.0
20	68.5
20	69.0
20	69.5
20	70.0
20	70.5
20	71.0
20	71.5
20	72.0
20	72.5
20	73.0
20	73.5
20	74.0
20	74.5
20	75.0
20	75.5
20	76.0
20	76.5
20	77.0
20	77.5
20	78.0
20	78.5
20	79.0
20	79.5
20	80.0
20	80.5
20	81.0
20	81.5

発色現象
漂 白

45秒

 38 ± 2.0

150

41				
定 着	1分30秒	38±2.0	830	
安 定	60秒	38±5.0	830	
乾 燥	1分	55±5.0	—	

42

発色現像液、漂白液、定着液、安定化液及びその補充液 *【0074】
は以下のものを使用した。 *

発色現像液

水	800ml
炭酸カリウム	30g
炭酸水素ナトリウム	2.5g
亜硫酸カリウム	3.0g
臭化ナトリウム	1.3g
沃化カリウム	1.2mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5g
塩化ナトリウム	0.6g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β- ヒドロキシエチル)アニリン硫酸塩	4.5g
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0g
水酸化カリウム	1.2g
水を加えて1リットルとし、水酸化カリウム又は20%硫酸を用いてpH10.06に調整する。	

【0075】

発色現像補充液

水	800ml
炭酸カリウム	35g
炭酸水素ナトリウム	3g
亜硫酸カリウム	5g
臭化ナトリウム	0.4g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	3.1g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β- ヒドロキシエチル)アニリン硫酸塩	6.3g
水酸化カリウム	2g
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0g
水を加えて1リットルとし、水酸化カリウム又は20%硫酸を用いてpH10.18に調整する。	

【0076】

漂白液

水	700ml
1,3-ジアミノプロパン四酢酸第2鉄アンモニウム	125g
エチレンジアミンテトラ酢酸	2g
硝酸ナトリウム	40g
臭化アンモニウム	150g
氷酢酸	40g
水を加えて1リットルとし、アンモニア水又は氷酢酸を用いてpH4.4に調整する。	

【0077】

漂白補充液

水	700ml
1,3-ジアミノプロパン四酢酸第2鉄アンモニウム	175g
エチレンジアミンテトラ酢酸	2g
硝酸ナトリウム	50g

(23)

特開平8-278614

43
臭化アンモニウム
氷酢酸
アンモニア水又は氷酢酸を用いてpH4.0に調整後水を加えて1リットルとする

44
200g
56g

【0078】

定着液

水 800ml
チオシアン酸アンモニウム 120g
チオ硫酸アンモニウム 150g
亜硫酸ナトリウム 15g
エチレンジアミン四酢酸 2g
氷酢酸又はアンモニア水を用いてpH6.2に調整後水を加えて1リットルとする

【0079】

定着補充液

水 800ml
チオシアン酸アンモニウム 150g
チオ硫酸アンモニウム 180g
亜硫酸ナトリウム 20g
エチレンジアミン四酢酸 2g
氷酢酸又はアンモニア水を用いてpH6.5に調整後水を加えて1リットルとする

【0080】

安定化液及び安定化補充液

水 900ml
 $p-C_6H_4-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_3H$ 2.0g
ジメチロール尿素 0.5g
ヘキサメチレンテトラミン 0.2g
1,2-ベンツイソチアゾリン-3-オン 0.1g
シロキサン (UCC製L-77) 0.1g
アンモニア水 0.5ml
水を加えて1リットルとした後、アンモニア水又は50%硫酸を用いてpH8.5に調整する。

【0081】処理後、上記各試料について緑色光測定のセンシトメトリー特性を測定した。

* 相対感度で次の表1に示す。

【0083】

【0082】感度はカブリ+0.3の濃度を与えるのに必

【表1】

要な露光量の逆数から求め、試料1の感度を100とする *

試料No.	6.7層				備考
	カブリ種類	感度	カブリ	最大濃度	
1	M-a	100	0.24	2.70	比較例
2	M-b	140	0.35	2.83	◇
3	1	175	0.20	3.00	本発明
4	4	200	0.17	3.10	◇
5	8	185	0.20	3.05	◇
6	11	190	0.16	3.20	◇
7	19	180	0.22	2.90	◇
8	24	170	0.30	2.85	◇

【0084】表1から明らかなように比較カプラーを用いた試料1及び2に比べ、感度が高く、カブリが低く、最大濃度が高いことが解る。

【0085】

【発明の効果】本発明により、高感度でカブリが低く、最大濃度が高いハロゲン化銀カラー写真感光材料が得られた。